

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/003388

International filing date: 31 March 2005 (31.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 018 284.1

Filing date: 15 April 2004 (15.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 13 April 2005 (13.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 018 284.1

Anmeldetag: 15. April 2004

Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, 81737 München/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Ethylen-Rückgewinnung in einem
Kreisgasprozess zur Herstellung von Vinylacetat

IPC: C 07 C 67/05

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. März 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Wallner", is placed over the typed name "Der Präsident".

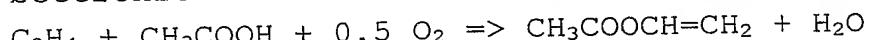
Wallner

**Verfahren zur Ethylen-Rückgewinnung in einem Kreisgasprozess
zur Herstellung von Vinylacetat**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ethylen-Rückgewinnung
5 in einem Kreisgasprozess zur Herstellung von Vinylacetat, wo-
bei ein Teilstrom des ethylenhaltigen Produktstroms ausge-
schleust wird und einem Prozess zur Umsetzung von Ethylen zu-
geführt wird.

10 Vinylacetat wird in kontinuierlichen Verfahren unter Rückfüh-
rung des aufgereinigten Produktstromes hergestellt. In einem
heterogen katalysierten Gasphasenprozess reagiert Ethylen mit
Essigsäure und Sauerstoff an Festbettkatalysatoren, welche im
allgemeinen Palladium und Alkalimetallsalze auf einem Träger-
15 material enthalten, und zusätzlich noch mit Gold, Rhodium oder
Cadmium dotiert sein können.

Die Edukte Ethylen, Sauerstoff und Essigsäure werden in einer
exothermen Reaktion im allgemeinen bei einem Druck von 8 bis
20 12 bar und einer Temperatur von 130°C bis 200°C in einem Fest-
bettröhrenreaktor zu Vinylacetat umgesetzt:



Der Ethylenumsatz beträgt dabei etwa 10 %, der Essigsäureum-
satz etwa 20 bis 30 % und der Sauerstoffumsatz bis zu 90 %.

Problematisch ist dabei, dass über die Edukte Ethylen und Sau-
erstoff Inertstoffe eingeschleust werden, welche schwer ab-
trennbar sind, aber bei Rückführung in den Reaktor und Anrei-
cherung im Kreisgas die Selektivität der Reaktion zunehmend
30 vermindern. Über den Sauerstoff werden die Inerten Stickstoff
und Argon eingeschleppt, über Ethylen Ethan und in geringerem
Ausmaß Methan. Diese Inerten müssen kontinuierlich aus dem
System entfernt werden, sonst würde deren Anreicherung die Re-
aktion hemmen. Da Ethylen mit 60 bis 70 Vol-% den größten Teil
35 des Kreisgasgemisches darstellt, geht die Inertenentfernung im
allgemeinen mit einem deutlichen Ethylenverlust von etwa 1 bis
4 Vol-% der zugeführten Menge einher. Zusätzlich werden durch

Nebenreaktionen Kohlendioxid und weitere Nebenprodukte wie Methylacetat und Ethylacetat gebildet.

Aufgrund des unvollständigen Umsatzes der Edukte wird in einer kontinuierlichen Prozessführung der gasförmige Produktstrom aufgearbeitet: In einem mit Essigsäure betriebenen Kreisgaswäscher wird das Zielprodukt Vinylacetat aus dem Kreisgas gewaschen und in nachfolgenden Destillationsprozessen aufgearbeitet. Das vinylacetatfreie Kreisgas wird über einen Kreisgasverdichter dem Essigsäuresättiger und anschließend dem Reaktor zugeführt. Um das Nebenprodukt CO₂ zu reduzieren wird ein Teil des vinylacetatfreien Kreisgases auf der Druckseite des Kreisgasverdichters ausgeschleust und einem Wasserwäscher zugeführt. Anschließend wird ein kleiner Anteil der Verbrennung zur Inertenausschleusung zugeführt, und der Restanteil in eine CO₂-Absorptionskolonne geleitet und dann dem Kreisgas CO₂-frei wieder zugeführt.

Die Inertenausschleusung mittels Entfernung von Ethylen aus dem Kreisgas verhindert eine Anreicherung von Ethan, Methan, Argon und Stickstoff im Kreisgasstrom. Die Menge des ausgeschleusten Inertenstroms wird in Abhängigkeit von der Ethylenkonzentration im Kreisgas geregelt. Werden zu geringe Mengen ausgeschleust, so werden die Inerten im Kreisgas aufkonzentriert und die Ethylenkonzentration im Kreisgas sinkt. Die Ethylenselektivität nimmt aber mit dem Ethylengehalt des Kreisgases zu. Je höher der Ethylengehalt im Kreisgas, das heißt je mehr Inerten-haltiges Ethylen aus dem Kreisgas entfernt wird und „frisches“ Ethylen zugeführt wird, desto besser ist die Ethylenselektivität. Ab einem bestimmten Anteil aber ist eine weitergehende Ausschleusung von Inerten-haltigem Ethylen unwirtschaftlich, da jede zusätzliche Tonne Vinylacetatmonomer mit einem unverhältnismäßig hohem Anteil an ausgeschleistem Inerten-haltigem Ethylen erkauft werden muß. Da Ethylen teuer ist, steht die Rückgewinnung von Ethylen als kostensenkende Maßnahme an erster Stelle.

In der WO-A 01/00559 werden zwei gängigen Alternativen zur E-thylenrückgewinnung bei der Vinylacetat-Herstellung mittels Gasphasenreaktion von Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff, beschrieben.

5 Dem aus dem Reaktor austretenden Gasstrom wird Kohlendioxid entzogen, und enthält dann primär Ethylen, Methan, Sauerstoff, Stickstoff und Argon. Bei Systemdruck wird der Gasstrom in eine Absorptionskolonne geleitet, mit Vinylacetat gewaschen, und am Kopf der Kolonne ein Gemisch aus Methan, Stickstoff, Sauerstoff und Argon abgezogen und der Verbrennung zugeführt. Am Boden der Kolonne werden Vinylacetat und Ethylen entnommen, das Gasgemisch entspannt und Ethylen von Vinylacetat abgetrennt. Das Ethylen wird anschließend komprimiert und in den Reaktor zurückgeleitet.

15 Nachteilig ist hierbei der energieaufwendige Dekomprimierungs-Komprimierungsschritt, sowie die Tatsache, dass sich die Inerten nicht vollständig entfernen lassen, und damit zunehmend angereichert werden und die Selektivität der Reaktion deutlich herabsetzen.

20 In einer weiteren Variante, auf die sich die WO-A 01/00559 richtet, wird der Großteil des gasförmigen Produktstroms bei Systemdruck mit Essigsäure in einem Absorptionsbehälter in Kontakt gebracht. Am Kopf der Kolonne werden Methan, Stickstoff, Sauerstoff und Argon abgetrennt und am Boden der Kolonne ein Gemisch aus Vinylacetat, Essigsäure und Ethylen abgezogen. Dieses Gemisch wird in einem Gaswäscher mit dem verbliebenen Anteil des gasförmigen Produktstroms in Kontakt gebracht. Das Ethylen wird am Kopf abgezogen und in den Reaktor zurückgeführt, das Vinylacetat wird am Boden der Kolonne gewonnen und der weiteren Aufarbeitung zugeführt.

30 Es entfällt der Dekomprimierungs/Komprimierungsschritt, aber auch hier werden die Inertgase zunehmend im Kreisgas angereichert.

35 Ein ähnliches Verfahren ist Gegenstand der US-A 3,714,237, wo bei der gasförmige Produktstrom ebenfalls durch Wäsche mit Essigsäure aufgearbeitet wird, Vinylacetat abgetrennt wird, und

das Restgas nach Auswaschen des Kohlendioxids in den Reaktor zurückgeführt wird. Auch hier werden die Inertgase zunehmend im Kreisgas angereichert.

- 5 Es bestand daher die Aufgabe den Kreisgasprozess bei der Herstellung von Vinylacetat so zu gestalten, dass die Anreicherung der genannten Inertgase weitestgehend unterbunden wird.

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ethylenrückgewinnung in einem Kreisgasprozess zur Herstellung von Vinylacetat mittels

- a) heterogen katalysierter Umsetzung von Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff bei einem Druck von 1 bis 50 bar und einer Temperatur von 50°C bis 200°C,
15 b) Auftrennung des Produktgasstromes enthaltend im wesentlichen Ethylen, Vinylacetat, Essigsäure, Wasser, Kohlendioxid und weitere Inertgase, und
c) Rückführung von Ethylen in den Kreisgasprozess, dadurch gekennzeichnet, dass
20 d) der Produktgasstrom bei Systemdruck einem mit Essigsäure beschickten Kreisgaswäscher zugeführt wird, und Vinylacetat aus dem Kreisgas entfernt wird und,
e) das Vinylacetat-freie Kreisgases anschließend einer CO₂-Absorption zur Entfernung von Kohlendioxid zugeführt wird, und anschließend
f) ein Teil des ethylenhaltigen Kreisgastroms in das Reaktionssystem zurückgeführt wird, und der Rest des ethylenhaltigen Gasstromes ausgeschleust wird, und in Verfahren zur Umsetzung von Ethylen wieder verwendet wird.

30 Bei der kontinuierlichen Herstellung von Vinylacetat wird in Röhrenreaktoren gearbeitet, welche mit einem Festbettkatalysator beschickt sind. Diese Katalysatoren sind im allgemeinen mit Edelmetall(salz)en und Promotoren dotierte Trägerkatalysatoren, beispielsweise mit Palladium und mit Gold (Cadmium) und K-Salzen dotierte Bentonit-Kugeln. Der Reaktor wird mit Ethylen, Sauerstoff und Essigsäure beschickt und die Reaktion vorzugsweise bei einem Druck von 8 bis 12 bar und einer Tempera-

tur von 130°C bis 200°C durchgeführt. Der aus dem Reaktor austretende Produktgasstrom enthält im wesentlichen Vinylacetat, Ethylen, Essigsäure, Wasser, Sauerstoff, CO₂ sowie die Inerten Stickstoff, Argon, Methan und Ethan.

Der Produktgasstrom wird anschließend in einem mit Essigsäure betriebenen Kreisgas-Wäscher aufgetrennt, wobei Vinylacetat, Essigsäure, Wasser und weitere kondensierbare Anteile abgetrennt werden, und das Vinylacetat-Monomer mittels destillativer Aufbereitung gewonnen wird. Nach der Abtrennung der kondensierbaren Anteile (Vinylacetat, Essigsäure, Wasser) hat das Kreisgas üblicherweise folgende Zusammensetzung:

60 bis 65 Vol.-% Ethylen,
12 bis 18 Vol.-% CO₂,
5 bis 8 Vol.-% Ethan,
4 bis 9 Vol.-% Sauerstoff,
4 bis 6 Vol.-% Stickstoff,
1 bis 2 Vol.-% Argon,
0.5 bis 1 Vol.-% Methan.

Diese Zusammensetzung macht deutlich, dass zur effektiven Entfernung von Methan, Ethan, Argon und Stickstoff, ein relativ hoher Anteil der Verbrennung zugeführt werden müßte, mit entsprechend hohem Ethylenverlust.

Bei der erfindungsgemäßen Vorgehensweise wird das Kreisgas nun in eine, üblicherweise mit wässriger Kaliumcarbonat-Lösung betriebene, CO₂-Absorption/Desorption geführt. Nach der CO₂-Wäsche hat das Kreisgas im allgemeinen folgende Zusammensetzung:

80 bis 83 Vol.-% Ethylen,
1 bis 4 Vol.-% CO₂,
2 bis 4 Vol.-% Ethan,
3 bis 5 Vol.-% Sauerstoff,
3 bis 4 Vol.-% Stickstoff,
0.5 bis 1 Vol.-% Argon,
0.2 bis 0.4 Vol.-% Methan.

Nach der CO₂-Wäsche wird der Produktstrom aufgeteilt. Ein Großteil des ethylenhaltigen Kreisgastroms wird über einen

Kreisgasverdichter und Essigsäuresättiger in den Reaktor zurückgeführt. Der Rest des ethylenhaltigen Gasstromes wird ausgeschleust und in Verfahren zur Umsetzung von Ethylen wieder verwendet. Vorzugsweise werden 1 bis 25 Vol.-%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Vol.-%, des ethylenhaltigen Gasstromes ausgeschleust. Das mit Spuren von Kohlenwasserstoffen beladene Kohlendioxid wird zur thermischen Entsorgung geleitet.

Die Wiederverwertung erfolgt in Verfahren zur Umsetzung von Ethylen. Beispiele hierfür sind Oxidationsverfahren zur Herstellung von Acetaldehyd und zur Herstellung von Essigsäure, die Oxichlorierung von Ethylen zur Herstellung von Dichlorethan und die Direktchlorierung von Ethylen zu Dichlorethan. Weitere Beispiele sind die Herstellung von Ethylenoxid und Ethylenglykol, Alkylierung von Benzol zu Ethylbenzol und gegebenenfalls Dehydrierung zu Styrol, die Carbonylierung zu Acrylsäure, die Polymerisation zu Polyethylen, die Hydroformylierung zu Propionaldehyd, die Reppe-Carbonylierung zu Propionsäure, sowie die Alfolsynthese zur Herstellung von langketigen, primären Alkoholen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist mit der Inertenausschleusung nicht mehr zwangsläufig die Verbrennung des wertvollen Rohstoffes Ethylen verbunden. Es wird eine nahezu 100 %-ige Ausnutzung des Ethylen möglich; üblicherweise gehen durch die Inertenausschleusung 2 % des eingesetzten Ethylen verloren. Die Erzeugung von umweltbelastendem Kohlendioxid aufgrund Ethylenverbrennung wird vermieden. Dies entspricht einem Wegfall von 50 kg CO₂ pro Tonne Vinylacetatmonomer.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Figur 1 zeigt eine vereinfachte Darstellung des Prozesses:

Beispiel 1:
Ein 25 m³ Röhrenreaktor 1, welcher mit einem Pd/Au-Trägerkatalysator ausgerüstet war, wurde bei einem Druck von 8.5 bar

und einer Temperatur von 160°C über Leitung 2 mit einem Gas- und einer Temperatur von 160°C über Leitung 2 mit einem Gas-
gemisch mit einer GHSV von 3500 h-1 (Gas Hourly Space Velocity) beschickt. Das Gasgemisch (Kreisgas) hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

5 61.7 Vol.-% Ethylen,
10.8 Vol.-% CO₂,
12.7 Vol.-% Essigsäure,
3.4 Vol.-% Ethan,
8.0 Vol.-% Sauerstoff,
10 0.8 Vol.-% Stickstoff,
0.8 Vol.-% Argon,
1.0 Vol.-% Methan
0.8 Vol.-% Wasser.

15 Das aus dem Reaktor 1 austretende Kreisgas wurde über Leitung 3 einem mit Essigsäure betriebenen Vinylacetat-Wäscher 4 zugeführt und anschließend über Leitung 6 einem mit Pottasche betriebenen Kohlendioxid-Wäscher 7 zugeführt. Über Leitung 5 wurde dem Vinylacetat-Wäscher 4 ein Vinylacetat/Essigsäure/Wasser-Gemisch entnommen und der weiteren Aufbereitung zugeführt. Nach der Kohlendioxid-Wäsche wurden 200 kg/h, das entspricht ca. 7 Vol.-%, des zur CO₂-Entfernung gehenden Kreisgases, über Leitung 8 zur Ethylenrückgewinnung in die Es-
sigsäureherstellung verbracht, und der Rest über Leitung 9 und den Kreisgasverdichter 10 in den Reaktor 1 zurückgeführt. Die CO₂-Ausschleusung zur thermischen Entsorgung erfolgt über Weg

20 11.
Unter diesen Bedingungen zeigte der Katalysator eine Raumzeit-Ausbeute von 650 g/l·h bei einer Ethylenselektivität von 30 91.5 %.

Beispiel 2:
Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, dass nach der CO₂-Wäsche 300 kg/h, das heißt ca. 10 Vol.-%, des zur CO₂-Entfernung gehenden Kreisgases, ausgeschleust worden sind. Dadurch erhöhte sich der Ethylen-Gehalt im Kreisgas auf 64 Vol.-%, die anderen Komponenten stellten sich ent-

sprechend ein. Die Reaktionsbedingungen (GHSV, Kreisgasdruck etc.) blieben gleich.

Durch die Erhöhung der ausgeschleusten Menge stieg die Raum-Zeit-Ausbeute auf 660 g/l·h bei einer Verbesserung der Ethylenselektivität auf 92.5 %, was einer mindestens 0.5 %-igen Steigerung der Vinylacetat-Produktion entspricht.

5
Beispiel 3:

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, dass nach der CO₂-Wäsche 450 kg/h, das heißt ca. 15 Vol.-%, des zur CO₂-Entfernung gehenden Kreisgases, zur Ethylenrückgewinnung in die Essigsäureherstellung verbracht worden sind. Dadurch erhöhte sich der Ethylen-Gehalt im Kreisgas auf 66 Vol.-%, die anderen Komponenten stellten sich entsprechend ein. Die Reaktionsbedingungen (GHSV, Kreisgasdruck etc.) blieben gleich.

Durch die Erhöhung der ausgeschleusten Menge stieg die Ethylenselektivität auf 93.0 %, was einer 1 %-igen Steigerung der Vinylacetat-Produktion entspricht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Ethylenrückgewinnung in einem Kreisgasprozess zur Herstellung von Vinylacetat mittels
 - a) heterogen katalysierter Umsetzung von Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff bei einem Druck von 1 bis 50 bar und einer Temperatur von 50°C bis 200°C,
 - b) Auftrennung des Produktgasstromes enthaltend im wesentlichen Ethylen, Vinylacetat, Essigsäure, Wasser, Kohlendioxid und weitere Inertgase, und
 - c) Rückführung von Ethylen in den Kreisgasprozess, dadurch gekennzeichnet, dass
 - d) der Produktgasstrom bei Systemdruck einem mit Essigsäure beschickten Kreisgaswäscher zugeführt wird, und Vinylacetat aus dem Kreisgas entfernt wird,
 - e) das Vinylacetat-freie Kreisgases anschließend einer CO₂-Absorption zur Entfernung von Kohlendioxid zugeführt wird, und anschließend
 - f) ein Teil des ethylenhaltigen Kreisgastroms in das Reaktionssystem zurückgeführt wird, und der Rest des ethylenhaltigen Gasstromes ausgeschleust wird, und in Verfahren zur Umsetzung von Ethylen wieder verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 25 Vol.-% des ethylenhaltigen Gasstromes ausgeschleust werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der ausgeschleuste Anteil des ethylenhaltigen Gasstromes in Oxidationsverfahren zur Herstellung von Ethylenoxid und Ethylenglykol, von Acetaldehyd und zur Herstellung von Essigsäure, in der Oxichlorierung von Ethylen zur Herstellung von Dichlorethan, oder in der Direktchlorierung von Ethylen zu Dichlorethan wiederverwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der ausgeschleuste Anteil des ethylenhaltigen Gasstromes in Verfahren zur Alkylierung von Benzol zu Ethyl-

benzol, zur Carbonylierung zu Acrylsäure, zur Polymerisation,
in der Hydroformulierung zu Propionaldehyd, in der
Reppe-Carbonylierung zu Propionsäure, oder bei der Alfol-
synthese zur Herstellung von langkettigen, primären Alko-
holen wiederverwendet wird.

5

10

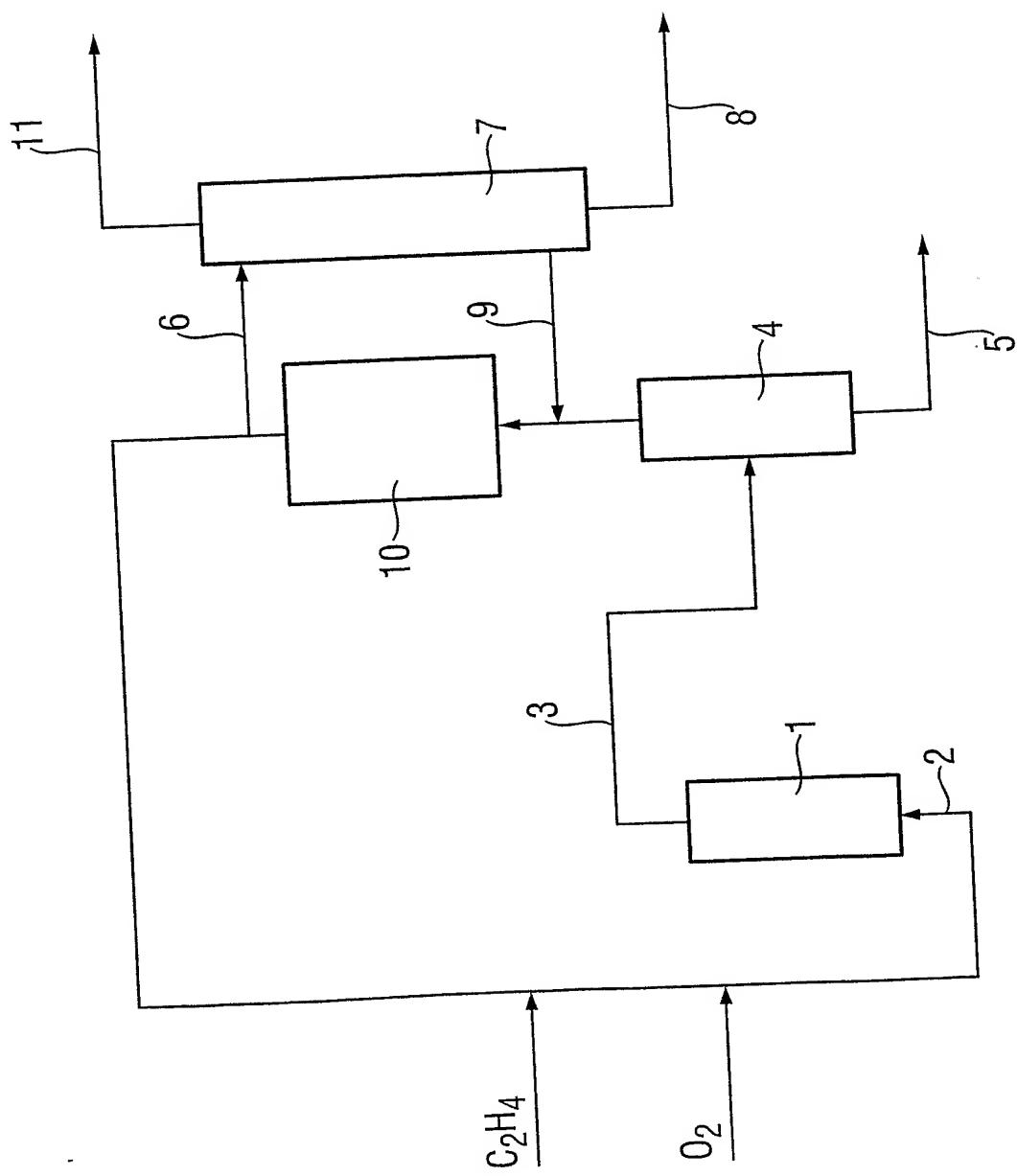
Zusammenfassung:

**Verfahren zur Ethylen-Rückgewinnung in einem Kreisgasprozess
zur Herstellung von Vinylacetat**

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ethylenrückgewinnung in einem Kreisgasprozess zur Herstellung von Vinylacetat mittels

- a) heterogen katalysierter Umsetzung von Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff bei einem Druck von 1 bis 50 bar und einer Temperatur von 50°C bis 200°C,
- b) Auf trennung des Produktgasstromes enthaltend im wesentlichen Ethylen, Vinylacetat, Essigsäure, Wasser, Kohlendioxid und weitere Inertgase, und
- c) Rückführung von Ethylen in den Kreisgasprozess, dadurch gekennzeichnet, dass
- d) der Produktgasstrom bei Systemdruck einem mit Essigsäure beschickten Kreisgaswäscher zugeführt wird, und Vinylacetat aus dem Kreisgas entfernt wird,
- e) das Vinylacetat-freie Kreisgases anschließend einer CO₂-Absorption zur Entfernung von Kohlendioxid zugeführt wird, und anschließend
- f) ein Teil des ethylenhaltigen Kreisgastroms in das Reaktionssystem zurückgeführt wird, und der Rest des ethylenhaltigen Gasstromes ausgeschleust wird, und in Verfahren zur Umsetzung von Ethylen wieder verwendet wird.



ABSTRACT
ZUSAMMENFASSUNG
ABRÉGÉ

